

熱分析装置の測定技術とデータ解析技術の修得

第2 技術室化学計測技術班

漆崎美智遠

1. はじめに

さまざまな重合反応（ラジカル重合、イオン重合法等）や高分子反応を利用して、新しい機能を有する高分子化合物の合成が可能である。しかしながら、このような方法で合成した高分子化合物が期待した通りの性質を有するかどうか、調べることは重要である。すなわち高分子化合物の分子特性（分子量、ミクロ構造、立体規則性など）および物質特性（熱的性質、力学的特性、光学的特性など）のキャラクタリゼーション（特性化）が必要である。その中で熱的性質の知見を得る重要性は言うまでもないことである。

熱的性質は熱重量分析（TGA）、示差熱分析（DTA）および示差走査熱量分析装置（DSC differential scanning calorimeter）等の熱分析装置を用いて調べる。このような熱分析法は比較的古い分析法の一つであるが、最近の著しい電子技術の進歩によって取扱の簡便さ、分析精度の向上およびデータの処理の速さなど目に見張るものがある。そこで今回は、新規に設置された示差走査熱量分析装置（DSC）を用いて合成高分子の熱的性質（融点、ガラス転移温度、液晶温度等）を種々の条件下で調べると共に、データの解析技術を修得する。

2. DSCの概要

DSCは、物質および基準物質を調節された速度で加熱または冷却する環境中で、等しい温度条件に置いたとき、その物質と基準物質に対するエネルギー入力の差を温度の関数として測定する技法である。図1に熱流速DSC装置の概略図を示す¹⁾。炉の温度を一定速度で上昇（または下降）させると、2つの試料も同じ温度で昇降する。測定試料がある温度で吸発熱反応を起こすと、基準物質との間に温度差を生じる。この温度差は試料が乗っている金属プレートなどを通して流れる熱量によって緩和される。このとき、試料に単位時間あたりに流れ込む（または出ていく）熱量は、試料と周囲との温度差、すなわち、試料と基準物質との温度差に比例する。従って、この温度差（ ΔT ）が生じてから、再びゼロになるまでの ΔT を時間について積分す

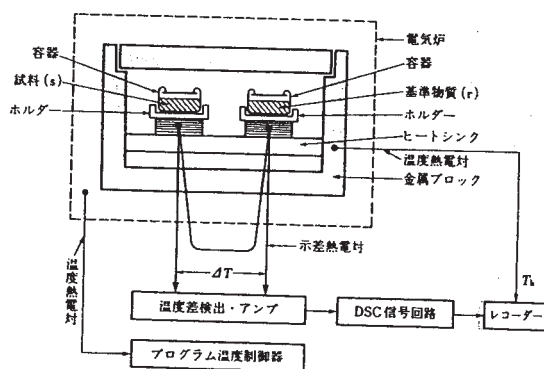


図1 熱流速DSCの概略図¹⁾

れば、試料に出入りした熱量を知ることが出来る。図から分かるように金属プレート裏面の2カ所の位置には示差熱電対が溶接されており、ここで ΔT を検出する。

3. 測定方法

3-1 測定条件

装置：新しい型 リガク製 示差走査熱量計 (DSC 8230L)

測定温度範囲：-150℃～725℃ (繰り返し昇降温可能)

古い型 リガク製 示差走査熱量計 (DSC 8230B)

測定温度範囲：0℃～725℃ (昇温のみ)

試料容器：アルミニウム製パン

標準物質：アルミニウムプレートあるいは Al_2O_3 粉末

雰囲気：窒素ガス流量 (50ml/min) 但し、従来型は空気中で測定

加熱・冷却速度：10℃/minあるいは5℃/min

冷却媒体：液体窒素

3-2 試料

試料は、粉末状の物はなるべく粒径をそろえ、ペレット状の物は刺刃で薄片にしたのち、容器に均一に詰める。また、未知試料の場合は、あらかじめ熱重量分析装置 (TGA) で分解開始温度を測定しておく。

4. 測定結果

4-1 測定サイクル回数の影響

ポリプロピレンのDSC曲線を図2に示す。昇降温を数回繰り返し測定したが、2回目以降の相転位温度およびピークのパターンはいずれの場合も同じである。しかし、加熱・冷却過程による転位温度等に大きな相違が見られる。この挙動は結晶構造に基づく本質的なものか、物理的变化による2次的なものか、あるいは試料内の温度勾配など外的条件によるか、必ずしも十分に解明されていない。また、新しい型と古い型による結果を比較すると、古い型による融解温度は約8℃低く、ピークはブロードである。これは測定雰囲気あるいは加熱条件に影響したのか明らかでない。尚、以後の測定結果は2回目の昇降温データを使用した。

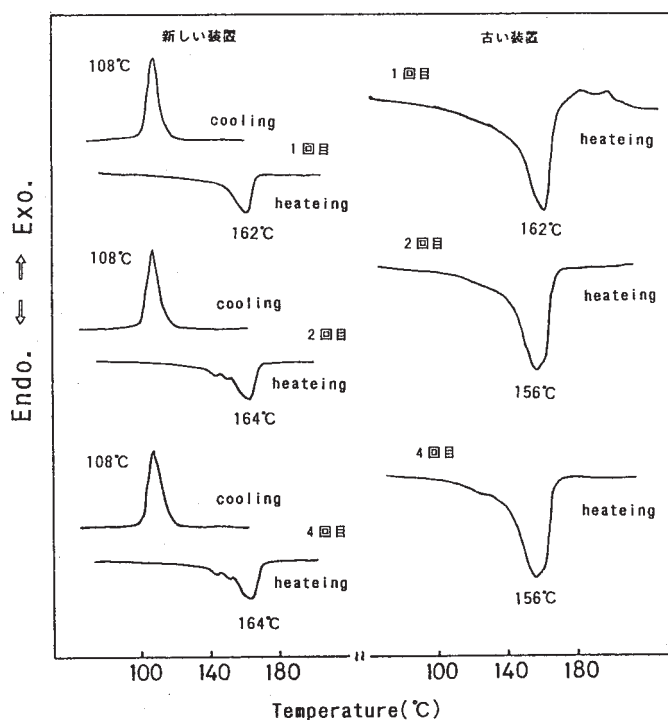


図2 ポリプロピレンのDSC曲線

加熱・冷却速度：10℃/min

4-2 高分子物質のガラス転位温度 (化学構造とガラス転位温度の関係)

ガラス転位は高分子鎖の運動が抑制されている状態から運動が自由である状態の緩和現象であり、この転位現象は分子構造や各種処理の履歴を反映する。種々の高分子物質のガラス転位のDSC曲線を図3に示す。これからポリ α -メチルスチレンは α -メチル基のために分子鎖の屈曲性が減少するのでポリスチレンより分子の剛さが大となり、ガラス転位温度が高くなる。同様に、共重合体中にメタクリル酸メチル単位が導入されるとガラス転位温度はポリスチレンよりやや高くなる。しかしながら、ガラス転位温度はポリマー中に残存するモノマー等の量により大きく変化するので、測定には注意を要する。尚、求められたポリ α -メチルスチレンのガラス転位温度は文献値(170℃)²⁾より低い。これは市販品をそのまま使用したためと思われる。

4-3 測定試料の形状の影響

ナイロン6の熔融・結晶化温度を図4に示す。試料量による転位温度の相違は観察されない。熱の伝導を良くするために図中(一番下)のように試料をアルミナ粉末でおおって測定すると、冷却過程で2つの転位温度が観測される。これは結晶化の形態が異なるためかアルミナとの相互作用による現象か、今のところ明らかではない。

4-4 転位エンタルピーの測定

試料に起こる熱変化のエンタルピーを正しく評価するためには、装置定数(K)をできるだけ高い精度で求める必要がある。そこで高純度の熱量標準物質(In、Sn、Pb)を用い、それぞれの融点と融解エンタルピーを標準として作成した検量線を図5に示す。図から明らかなように、装置定数は温度によって変化する。従って、試料の融解エンタルピーを求めるときは目的とする温度近くで融解を起こす熱量標準物質を選択すべきである。求めた装置定数を用いてナイロン6(図4)の融解エンタルピーを下式(1)³⁾から求めると51.0 J/gであり、データ処理して測定された値より約7 J/g

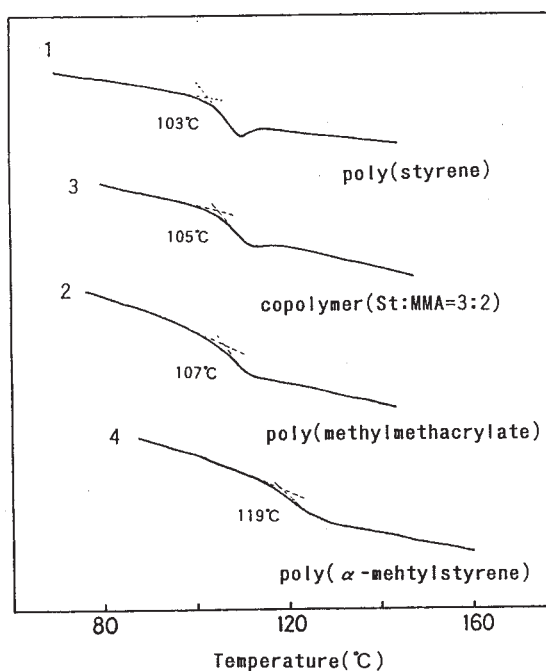


図3 高分子物質のガラス転移温度
(加熱速度: 10℃/min.)

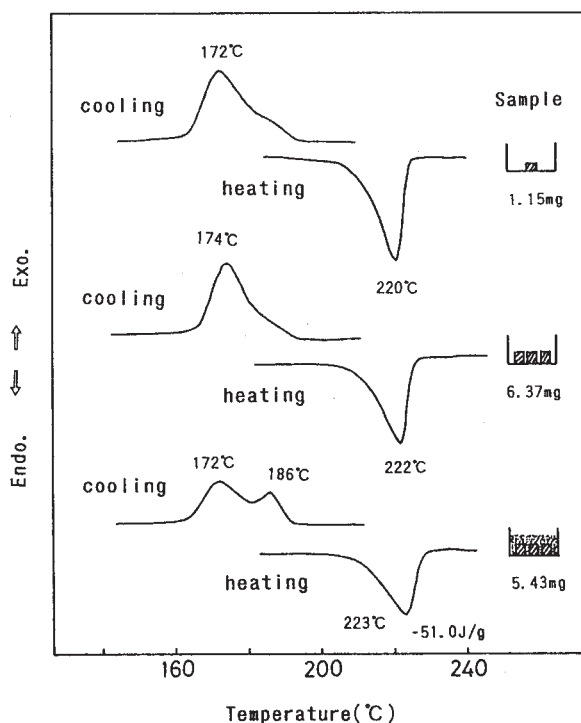
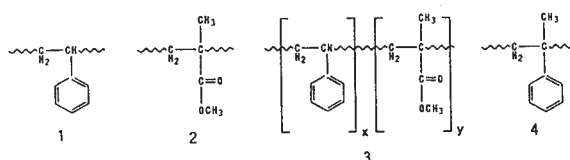


図4 ナイロン6の融解温度と結晶化温度
(冷却・加熱速度: 10℃/min.)

低い。

$$\Delta H_s = 1 / K \cdot A_s / m_s \quad (1)$$

ΔH_s = 融解エンタルピー (J/g)

A_s = ピーク面積 (cm²)

m_s = 試料の重量 (g)

5. まとめ

高分子物質を加熱して得られるDSC曲線にはガラス転位、結晶化および酸化（発熱ピーク）、融解および分解（吸熱ピーク）が現われる。このようなDSC曲線は物質に特有なピークを示すことが多く、物質の同定に利用されることもある。

そのため、DSC曲線上において相転位温度をどこにとるかを定める必要がある。相転位温度の決め方にはいろいろあるが、すべての高分子物質に共通なものではなく注意が必要である。

また、測定にあたっては、以下の点に注意する必要がある。

- 1) 試料容器（アルミニウム）は厚さが均一で純度が高い物を使用すること。
- 2) 試料の形状、粒度を揃えること。
- 3) 熱伝導を良くするため容器の中心部に薄く入れる。
- 4) 試料は正確に秤量する（例えば、融解エンタルピーを求めるとき）。
- 5) 測定に用いる試料の分子特性と履歴を調べて置く。
- 6) 測定は不活性ガス雰囲気下で行う。

謝 辞

研修を実施するにあたり深いご理解を頂きました材料化学科機能分子化学講座 小平俊之教授、橋本 保助教授に感謝申し上げます。

文 献

- 1) 斎藤 安俊 著, 「物質科学のための熱分析の基礎」, 共立出版, 東京 (1996年)
- 2) 結城 平明, 大田 浩二 著, 「合成高分子 II」, 朝倉書店, 東京 (1975年)
- 3) 荒川 剛 著, 「機器分析のてびき③(熱分析)」, 化学同人, 京都 (1996年)

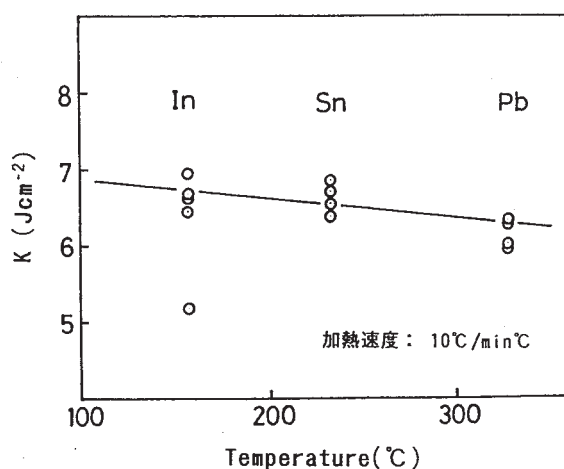


図5 標準物質による装置定数(K)の決定